

TC 1.8 04/0522+



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

REC'D 04 OCT 2004

WIPO

PCT

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterlagen stimmen mit der ursprünglich eingereichten Fassung der auf dem nächsten Blatt bezeichneten europäischen Patentanmeldung überein.

The attached documents are exact copies of the European patent application described on the following page, as originally filed.

Les documents fixés à cette attestation sont conformes à la version initialement déposée de la demande de brevet européen spécifiée à la page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

03022447.1

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

R C van Dijk



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

Anmeldung Nr:
Application no.: 03022447.1
Demande no:

Anmeldetag:
Date of filing: 07.10.03
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

CLARIANT INTERNATIONAL LTD.
Rothausstrasse 61
4132 Muttenz
SUISSE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.
If no title is shown please refer to the description.
Si aucun titre n'est indiqué se référer à la description.)

Aminofunktionelle Silikonwachse

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed / Priorité(s)
revendiquée(s)
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/
Classification internationale des brevets:

C08G77/00

Am Anmeldetag benannte Vertragsstaaten/Contracting states designated at date of
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LU MC NL
PT RO SE SI SK TR LI

Case 2003CH009

Aminofunktionelle Silikonwachse

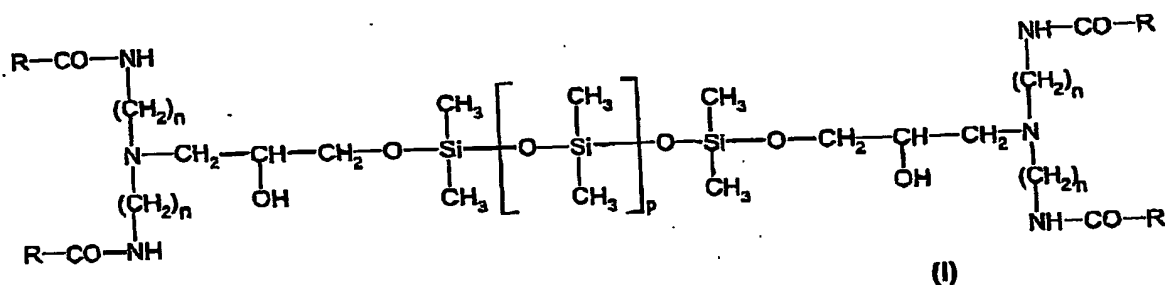
Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Silikonwachse mit mehreren tertiären oder quaternären Aminogruppen, ihre Herstellung und ihre Verwendung als Weichmacher in der Textilindustrie.

Über aminofunktionelle Silikonverbindungen gibt es reichhaltige Literatur. Diese Verbindungen werden beispielsweise als Weichmacher in der Textilindustrie, als Oberflächenbehandlungsmittel, als Verdicker oder in der kosmetischen Industrie eingesetzt. Trotzdem besteht in der Textilindustrie ein Bedarf an weichmachenden Substanzen, die zu Produkten mit einem besseren Griff führen und die bei der Applikation nicht den Nachteil von instabilen Emulsionen aufweisen.

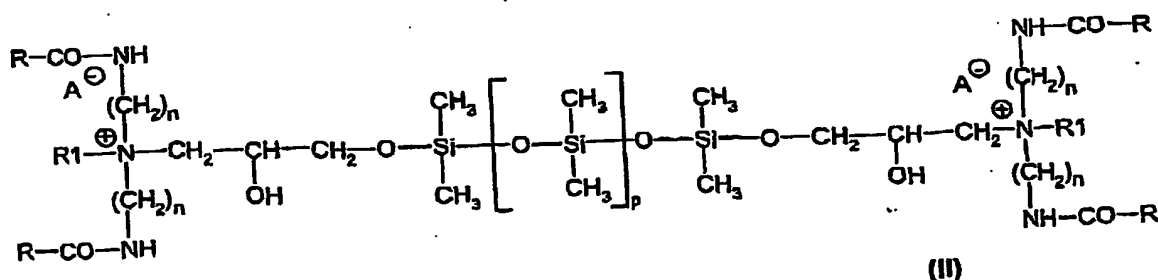
Es wurde nun gefunden, dass gewisse Silikonwachse mit mehreren tertiären oder quaternären Stickstoffatomen zu stabilen wässrigen Dispersionen verarbeitet werden können und überraschend gute Eigenschaften als Weichmacher in der Textilindustrie aufweisen und zu Produkten mit einem angenehmen, weichen Griff führen.

Gegenstand der Erfindung sind somit aminofunktionelle Silikonwachse der Formeln (I) bis (IV)

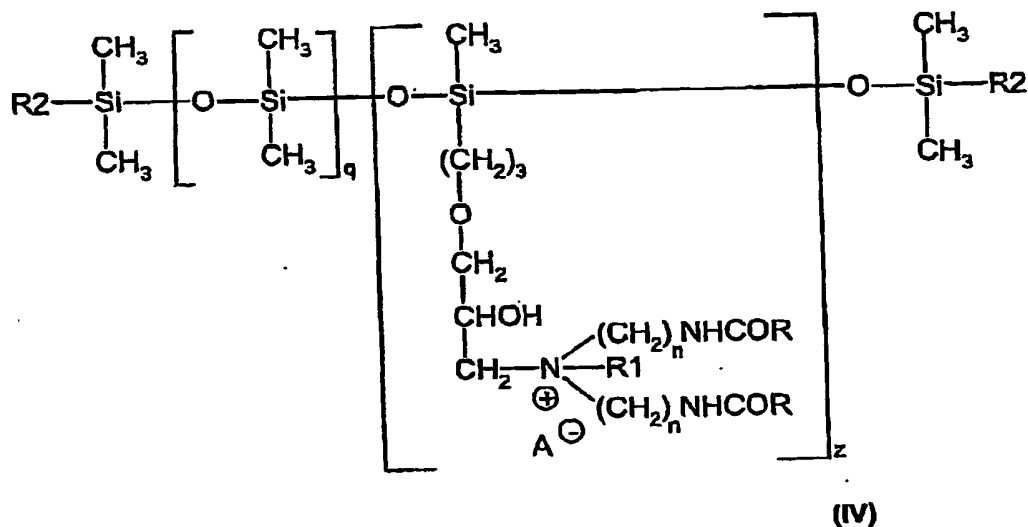
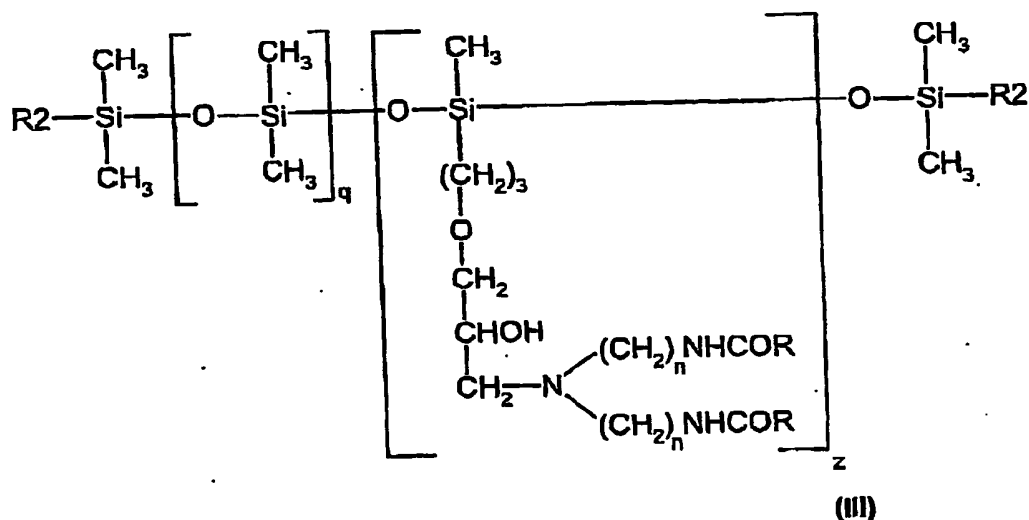
20



25



Case 2003CH009



5

worin

R C₁₁-C₂₂-Alkyl, linear oder verzweigt,R₁ C₁-C₇-Alkyl oder Benzyl, vorzugsweise Methyl oder Benzyl,10 R₂ -OH, -CH₃, -OCH₃, -OC₂H₅,A⁻ CH₃OSO₃⁻, Chlorid, Bromid, Iodid, oder Tosylsulfat bedeutet, vorzugsweise CH₃OSO₃⁻ oder Chlorid,

n 2 oder 3,

p 10-200, vorzugsweise 20-50,

15 q+z 10-400, vorzugsweise 15-200, und

q/z 5-50, vorzugsweise 10-30 ist.

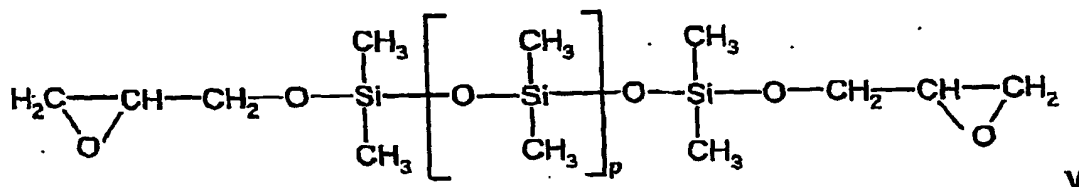
Case 2003CH009

Sowohl in der quaternierten Form (II) und (IV) als auch in der nicht quaternierten Form (I) und (III) zeigen diese Wachse gute Eigenschaften als Weichmacher. Der grosse Vorteil ist, dass sie in Form von Dispersionen eingesetzt werden können, die im Vergleich zu Emulsionen eine höhere Scherkraftstabilität aufweisen.

5

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Herstellung der vorgenannten Silikonwaxe. Zunächst werden Fettsäurediamide durch Kondensation von Fettsäuren, wie beispielsweise Stearin- oder Laurinsäure, mit Diethylentriamin oder Dipropylendiamin hergestellt.

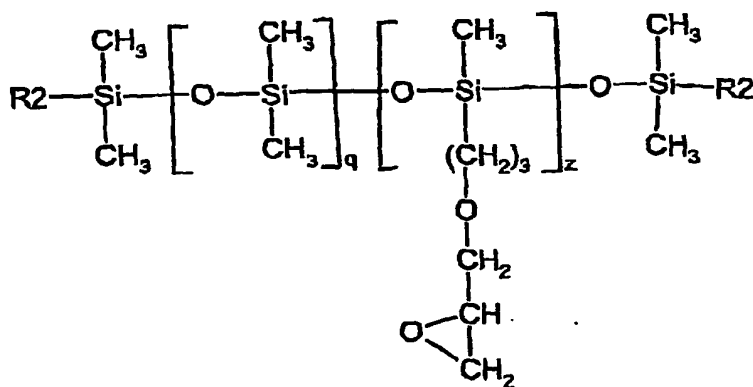
- 10 Für die Wachse der Formel (I) oder (II) wird das erhaltene Fettsäurediamid mit Silikonölen der allgemeinen Formel (V)



worin p die gleiche Bedeutung wie in Formel (I) oder (II) besitzt,

- 15 umgesetzt, für die Wachse der Formel (II) erfolgt eine anschliessende Quaternierung mit den üblichen Quaternierungsmitteln wie Methylsulfat, Ethylsulfat, Methylhalogenid, Benzylchlorid oder Tosylsulfat. Die Ausgangsprodukte und deren Herstellung sind dem Fachmann bekannt.

- 20 Für die Wachse der Formel (III) oder (IV) wird das erhaltene Fettsäurediamid mit Silikonölen der allgemeinen Formel (VI)



worin R₂, (q+z) und q/z die gleiche Bedeutung wie in Formel (III) oder (IV) besitzen.

Case 2003CH009

umgesetzt, für die Wachse der Formel (IV) erfolgt eine anschliessende Quaternierung mit den üblichen, vorstehend bereits erwähnten Quaternierungsmitteln.

- Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der vorgenannten
- 5 Silikonwachse als Weichmacher in der Textilindustrie. Aus den erhaltenen Silikonwachsen können mit Hilfe von Dispergatoren wässrige Dispersionen hergestellt werden, die eine höhere Scherkraftstabilität als Emulsionen aufweisen und sich hervorragend für die Weichmachung von Textilien eignen, das Material erhält einen angenehmen, weichen Griff.

Case 2003CH009

BEISPIELE

1. Herstellung der Fettsäurediamide

(Fettsäure: RCOOH)

5

1.1 Herstellung von R-CONH(CH₂)₂NH(CH₂)₂NHCO-R

2 Mol Fettsäure werden unter Stickstoff auf 105°C aufgeheizt; sodann wird 1 Mol Diethylentriamin zugetropft und gleichzeitig auf 130°C erhitzt. Danach wird mit einer Destillationsbrücke während 24 Stunden bei 130°C und einem leichten Stickstoffstrom kondensiert. Anschliessend wird ausgeladen. Die Säurezahl des Reaktionsgemisches (Anzahl mg KOH, um 1 g Produkt zu neutralisieren) beträgt weniger als 7. Die erhaltene Menge Kondensationsprodukt braucht zur Titration der freien Aminogruppen weniger als 1,1 Mol Perchlorsäure.

10

1.2 Herstellung von R-CONH(CH₂)₃NH(CH₂)₃NHCO-R

Es wird vorgegangen wie unter 1.1, statt Diethylendiamin wird Dipropylendiamin eingesetzt.

15

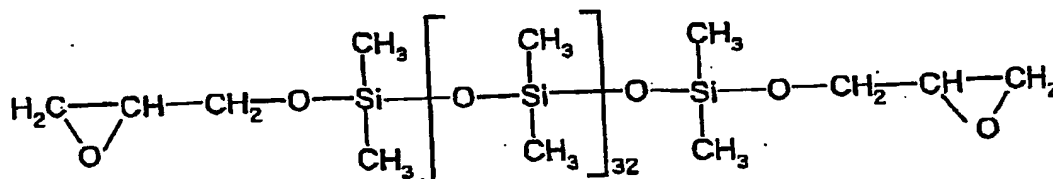
	Schmelzpunkt der Diamide (°C)		
	Laurinsäure	Stearinsäure	Behensäure
Diethylentriamin 1,3-diamid	110 (Produkt D ₁)	118 (Produkt D ₂)	123 (Produkt D ₃)
Dipropylentriamin 1,3-diamid	106 (Produkt D ₄)	117 (Produkt D ₅)	122 (Produkt D ₆)

2. Herstellung der Silikonwachse

20

2.1 Silikonwachse W₁ - W₆

661,5 Teile des Silikonöls der Formel



25

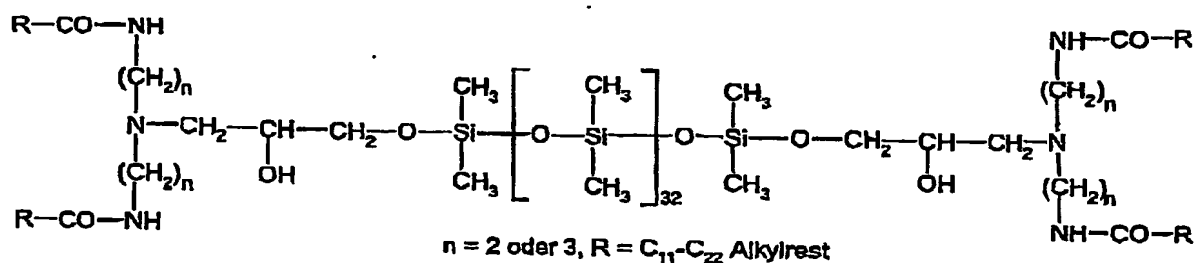
Case 2003CH009

werden umgesetzt bei 150°C, unter Stickstoff, während 14 Stunden, mit x Teilen der Diamide D₁ bis D₆. Anschliessend wird kontrolliert, dass keine Glycidylgruppen mehr vorhanden sind. Es werden folgende Wachse erhalten:

Diamid	x (Telle)	Sillkonwachs
D ₁	233,5	W ₁
D ₂	317,5	W ₂
D ₃	373,5	W ₃
D ₄	247,5	W ₄
D ₅	331,5	W ₅
D ₆	387,5	W ₆

5

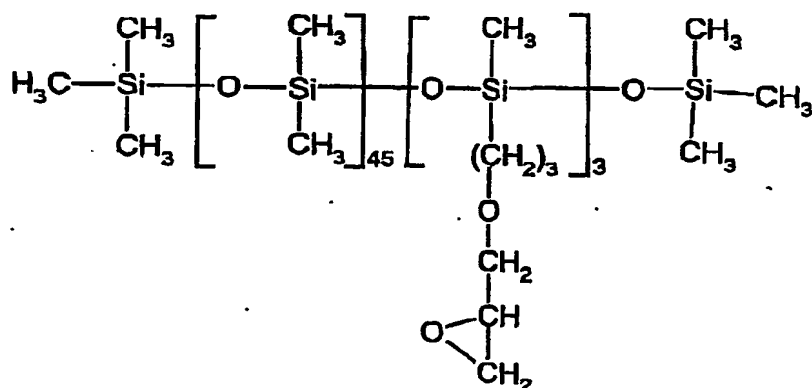
Die Wachse weisen folgende Struktur auf:



10

2.2 Silikonwachse W₇ - W₁₂

661,5 Teile des Silikonöls der Formel



15

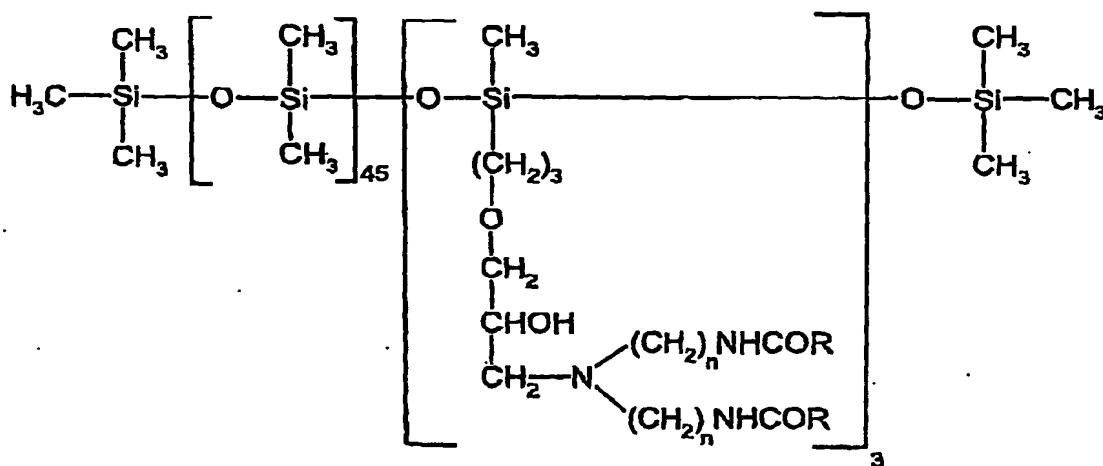
Case 2003CH009

werden umgesetzt bei 150°C, unter Stickstoff, während 14 Stunden, mit x Teilen der Diamide D₁ bis D₆. Anschliessend wird kontrolliert, dass die Glycidylgruppen quantitativ reagiert haben. Es werden folgende Wachse erhalten:

Diamid	x (Teile)	Silikonwachs
D ₁	230,9	W ₇
D ₂	313,9	W ₈
D ₃	369,3	W ₉
D ₄	244,7	W ₁₀
D ₅	327,8	W ₁₁
D ₆	383,2	W ₁₂

5

Die Wachse weisen folgende Struktur auf:



$n = 2 \text{ oder } 3, R = \text{C}_{11}\text{-C}_{22} \text{ Alkylrest}$

10

3. Herstellung der quaternierten Silikonwachse WQ₁ - WQ₁₂

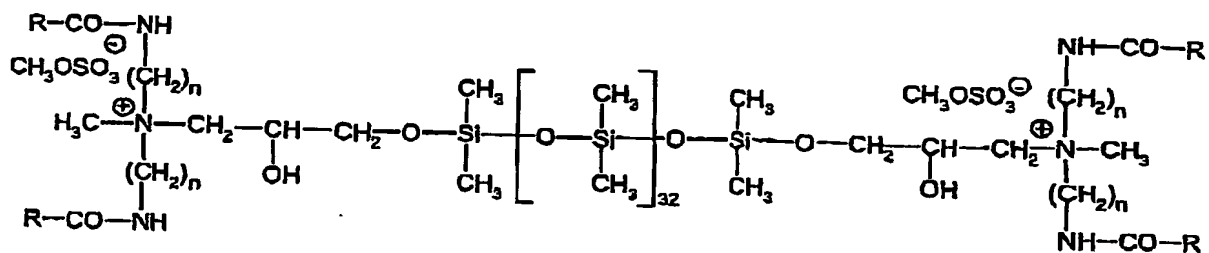
x Teile Silikonwachs W werden geschmolzen und bei ca. 70-75°C mit 25,2 Teilen Dimethylsulfat während 2 Stunden reagieren gelassen.

15

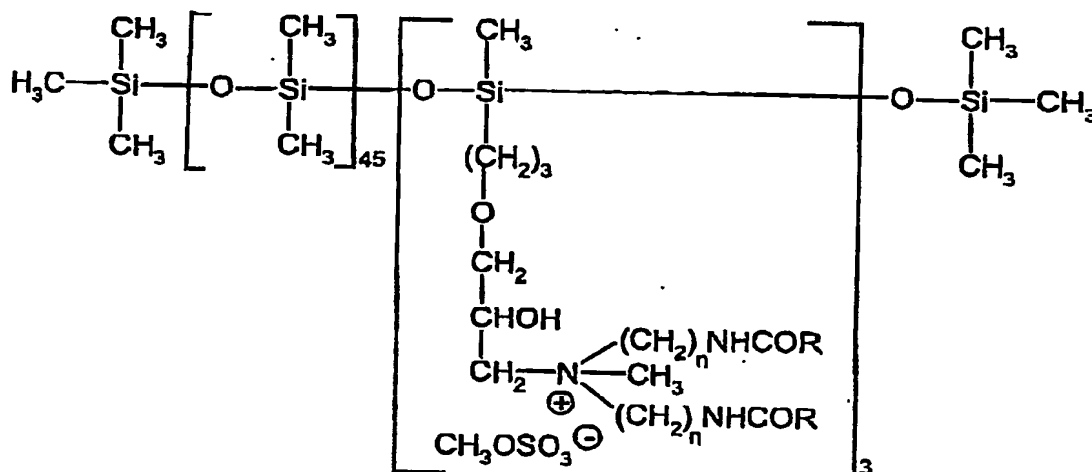
Case 2003CH009

Silikonwachs W		WQ ₍₁₎
W	x (Teile)	
W ₁	358,0	1
W ₂	391,6	2
W ₃	414,0	3
W ₄	363,6	4
W ₅	397,2	5
W ₆	419,6	6
W ₇	541,5	7
W ₈	591,9	8
W ₉	625,5	9
W ₁₀	549,9	10
W ₁₁	600,3	11
W ₁₂	633,9	12

Es werden Wachse mit den Strukturen:



bzw.



5

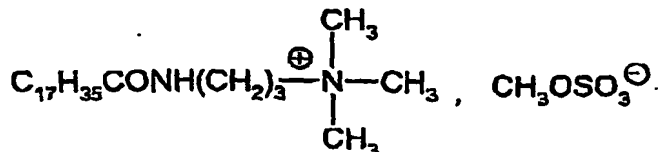
n = 2 oder 3, R = C₁₁-C₂₁ Alkylrest

erhalten.

Case 2003CH009

4. Herstellung der Endprodukte**4.1 Auf der Basis der Silikonwachse W₁ - W₁₂**

125,0 Teile Silikonwachs (W) werden geschmolzen. Sodann werden 25,0 Teile einer 70 %igen Lösung von



(Dispergator 1) in Propylenglykol sowie 37,5 Teile Stearylpolyl-10-glykoläther (Dispergator 2) zugefügt. Sobald eine homogene Schmelze vorliegt, werden stufenweise 800,0 Teile Wasser eingerührt. Am Schluss werden noch 12,5 Teile Eisessig zugegeben. Es werden 1000,0 Teile einer 12,5 %igen Silikonwachs-Dispersion (W-E) erhalten.

4.2 Auf der Basis der quaternären Silikonwachse WQ₁ - WQ₁₂

Es wird vorgegangen wie unter 4.1, aber anstelle der Silikonwachse (W) werden die Silikonwachse (WQ) eingesetzt und am Schluss werden 12,5 Teile Wasser anstelle von 12,5 Teilen Eisessig zugegeben. Es werden 1000,0 Teile einer 12,5 %igen Silikonwachs-Dispersion (WQ-E) erhalten.

Die Produkte W₁-E bis W₁₂-E sowie WQ₁-E bis WQ₁₂-E sind sehr scherkraftstabil; sie können entweder im Foulard- oder im Auszieh-Verfahren auf Textilware (Baumwolle und Synthefasern) appliziert werden. Die ausgerüsteten Textilwaren weisen einen hervorragenden, weichen, angenehmen, fließenden Griff auf.

Case 2003CH009

APPLIKATIONSBEISPIELE

Es wurden folgende Ausrüstungen durchgeführt:

5 • **Ausziehverfahren**

Das ausgerüstete Substrat wird bei ca. 40°C und einem Flottenverhältnis von 1:6 bis 1:20, in einem Laborjet, zu einer wässrigen Flotte zugegeben, die bezogen auf das Substrat, 0,5 bis 4,0 % der in den Beispielen beschriebenen Endprodukte enthält. Nach 20 Minuten bei pH 5,0 bis 6,0 (40°C) und ständigem Bewegen des Substrates wird dieses aus der Flotte genommen, geschleudert und 70-90 Sekunden bei 140°C ohne Spannung getrocknet.

15 • **Foulardverfahren**

Das ausgerüstete Substrat wird bei Raumtemperatur bis zu einer 100 %igen Trockengewichtszunahme mit einer wässrigen Flotte foulardiert, die 15 bis 60 g/l der Endprodukte W-E bzw. WQ-E enthält. Anschliessend wird das foulardierte Material 70-90 Sekunden bei 140°C getrocknet.

20 **Substrat:**

Ausziehverfahren : Trikot-Ware, gefärbt, gegebenenfalls fixiert
- 100 %ige Baumwolle
- Polyester (50 %) / Baumwolle (50 %)

Foulardverfahren : Trikot- bzw. Webware, gefärbt, gegebenenfalls fixiert
- 100 %ige Baumwolle
- Polyester (50 %) / Baumwolle (50 %)
- Polyester (100 %)
- Polyacrylnitril (100 %)
- Polyamid 6 (100 %)

Case 2003CH009

Prüfung:

Der Weichgriff kann paarweise oder mit einem Handle-O-Meter (z.B. Typ 211-5, Twing Albert) beurteilt werden. Die ausgerüsteten Muster werden vorerst klimatisiert (24 Stunden, 20°C, 65% rel. Luftfeuchtigkeit) und erst danach beurteilt.

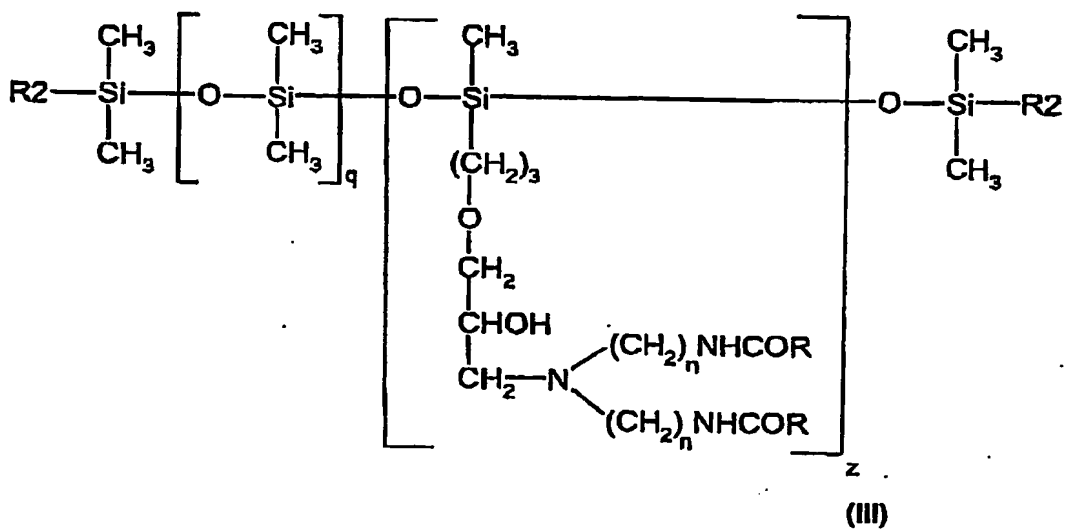
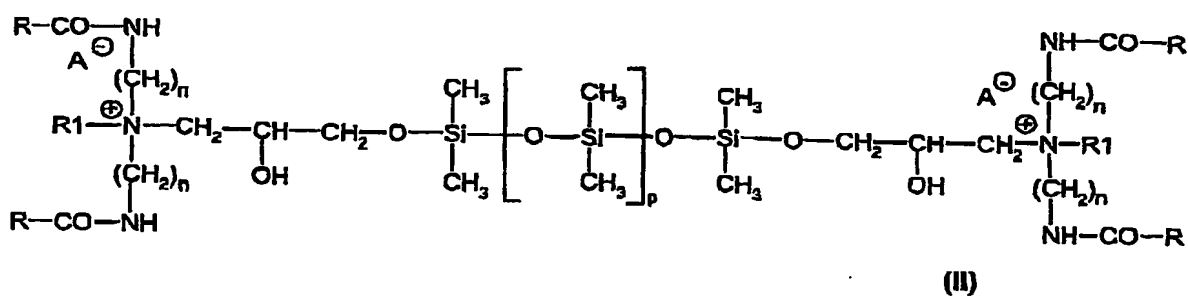
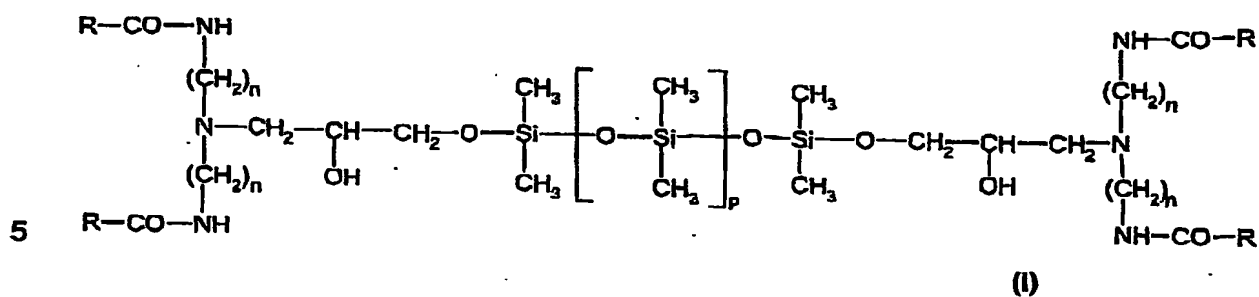
5

Sämtliche Ausrüstungen zeigen im Vergleich zur unausgerüsteten Ware eine deutliche Verbesserung des Weichgriffs.

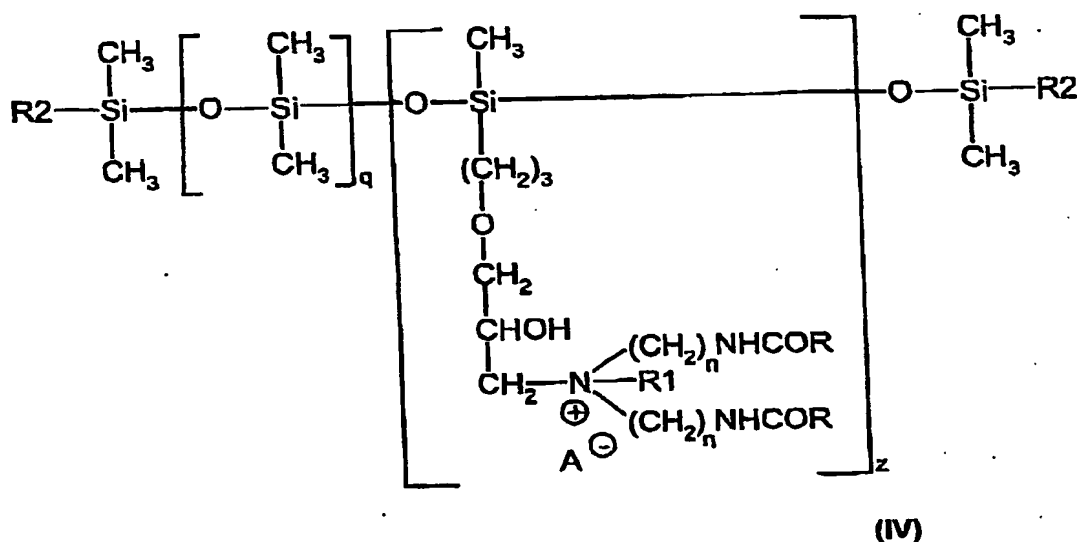
Case 2003CH009

Patentansprüche

1. Aminofunktionelle Silikonwachse der Formeln (I) bis (IV)



Case 2003CH009



worin

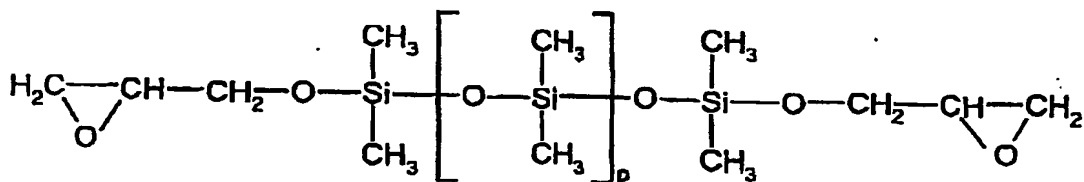
- 5 R C₁₁-C₂₂-Alkyl, linear oder verzweigt.
 R₁ C₁-C₇-Alkyl oder Benzyl,
 R₂ -OH, -CH₃, -OCH₃, -OC₂H₅,
 A⁻ CH₃OSO₃⁻, Chlorid, Bromid, Iodid, oder Tosylsulfat bedeutet,
 n 2 oder 3,
 10 p 10-200,
 q+z 10-400, und
 q/z 5-50 ist.

2. Aminofunktionelle Silikonwachse gemäss Anspruch 1 worin

- 15 R, R₂ und n wie vorher definiert sind,
 R₁ Methyl oder Benzyl,
 A⁻ CH₃OSO₃⁻ oder Chlorid,
 p 20-50,
 q+z 15-200, und
 20 q/z 10-30 ist.

3. Verfahren zur Herstellung von aminofunktionellen Silikonwachsen der Formeln (I) oder (III) gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
 zunächst Fettsäurediamide durch Kondensation von Fettsäuren mit Diethylentriamin oder
 25 Dipropylendiamin hergestellt werden und dann für die Wachse der Formel (I) mit Silikonölen
 der allgemeinen Formel (V)

Case 2003CH009

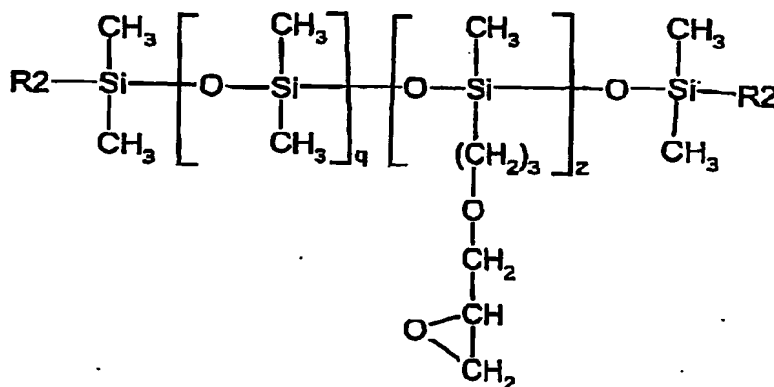


V

worin p die gleiche Bedeutung wie in Formel (I) oder (II) aufweist,

5

oder dann für die Wachse der Formel (III) mit Silikonölen der Formel (VI)



VI

worin R₂, (q+z) und q/z die gleiche Bedeutung wie in Formel (III) oder (IV) aufweisen, umgesetzt werden.

10

4. Verfahren gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die erhaltenen Silikonwachse der Formel (I) oder (III) zu den Verbindungen der Formeln (II) oder (IV) quaterniert werden.

15

5. Verfahren gemäss Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Fettsäuren um Stearin-, Behen- oder Laurinsäure handelt.

20

6. Verwendung der Silikonwachse gemäss den Ansprüchen 1 oder 2 als Weichmacher in der Textilindustrie.
7. Verwendung gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Silikonwachse in Form von wässrigen Dispersionen eingesetzt werden.

Case 2003CH009

Zusammenfassung

Aminofunktionelle Silikonwachse

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft Silikonwachse mit mehreren tertiären oder quaternären Aminogruppen, ihre Herstellung und ihre Verwendung als Weichmacher in der Textilindustrie. Diese Wachse können zu stabilen wässrigen Dispersionen verarbeitet werden und führen zu Produkten mit einem angenehmen, weichen Griff.